

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-69662

⑬ Int. Cl. 4

C 08 L 101/00
21/00
H 01 B 1/20
//(C 08 L 101/00
79:00)
(C 08 L 21/00
79:00)

識別記号

L T A
L B M

庁内整理番号

2102-4J
6770-4J
Z-8832-5E

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリアニン複合物

⑯ 特願 昭62-225165

⑯ 出願 昭62(1987)9月10日

⑰ 発明者 織田 稔 神奈川県伊勢原市板戸920

⑰ 出願人 株式会社小松製作所 東京都港区赤坂2丁目3番6号

⑰ 代理人 弁理士 米原 正章 外1名

明細書

1. 発明の名称

ポリアニリン複合物

2. 特許請求の範囲

ゴム及び／又は熱可塑性樹脂に粉末状ポリアニリンを分散せしめてなるポリアニリン複合物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリアニリン複合物に関し、さらに詳しくはプラスチック電池の電極材料、コンデンサー、電磁シールド材、表示素子、センサー、電子デバイスなどに有用なポリアニリン複合物に関する。

〔従来の技術〕

ポリアニリンの合成法を大別すると、(イ) 化学的合成法と(ロ) 電解酸化重合法に分けられる。このうち、(イ) の方法は古くから知られており (A. G. Green 及び A. E. Woodhead, J. Chem. Soc. 2388 (1910))、例えば塩酸中にアニリンを加え、これに開始剤と

して過硫酸アンモニウムを添加して合成されるが、この方法で得られるポリアニリンは粉末状である。一方、(ロ) の電解酸化重合法は、プロトン酸水溶液にアニリンを溶解し、これに導電性ガラス電極や金属電極を陽極として浸漬し、直流電圧又は電流を印加して上記陽極上にポリマーを析出させるものである。最近では、特に層状に得られる可能性の点から電気化学的に合成したポリアニリンの電極材料としての検討がなされているが (A. G. MacDiarmid et al., Mol. Cryst. Lig. Cryst., (1985) Vol. 121, pp. 187-190)、電気化学的に合成したポリアニリンは、概して流した電気量が少ない間 (~1 クーロン / cm²) は薄膜状となるが、それ以上の電気量となると粉末が凝集した状態 (粉末が電極表面上でくっついた状態にあり、乾燥するとバラバラになる) で生成し、電極から簡単に脱落してしまい、厚膜を生成することはできない。また、薄膜でも機械的強度が劣しいといった問題がある。

従って、前記化学的合成法及び電気化学的合成法のいずれの方法で合成しても、多くの場合、粉末状のポリアニリンしか得られない。このため、得られたポリアニリン粉末を回収した後、洗浄、ソックスレー抽出、乾燥し、得られたポリアニリンを単独あるいはカーボン及び/又はテフロン粉末といっしょに加圧成形してペレット状としてプラスチック電池等に応用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ポリアニリン粉末を加圧成形したペレットの電池性能は、最初にプラスチック電池としての用途が見い出されたポリアセチレンをしのぐ蓄電量を示し、非常に優秀なことが知られている。さらに、このポリアニリンは耐環境性に優れ、ドーピング状態（電池では充電状態）でも脱ドーピング状態（電池では放電状態）でも非常に安定であり、電極材料等として極めて有用なものと言える。

しかしながら、従来は、前記したようにポリ

アニリン粉末を加圧成形してペレットを作成しているため、(i) 大面積のものが作り難い、(ii) 工業的に連続生産し難い、(iii) ペレット自身に柔軟性がないため、後工程で破損等が起こり、歩留りが悪い。(iv) 電気伝導度が 10^6 S/cm 程度のものしか作れないといった問題点があった。このような状況に対して、前記のように非常に優れた電気化学的性能を持つポリアニリンを膜化できれば、大容量のバッテリー、自由形状のバッテリーを作成できるなど、産業上極めて大きな有用性が期待できる。

従って、本発明の基本的な目的は、シート状等任意の形状に成形可能で、電極材料等として有用なポリアニリン複合物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記目的と関連して、機械的強度、柔軟性等に優れ、工業的に大量生産可能なポリアニリン複合物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、使用目的に応じた電気伝導度を付与できるポリアニリン複合物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明によれば、前記目的を達成するため、ゴム及び/又は熱可塑性樹脂に粉末状ポリアニリンを分散せしめてなるポリアニリン複合物が提供される。

このように、粉末状ポリアニリンを出発原料とし、これを、他の柔軟性を有する高分子材料をマトリックスとして用い、その中に分散し、複合化したことにより、フィルム状等に成形可能となり、しかも機械的強度、柔軟性等が従来のペレットに比べて著しく高くなり、またポリアニリン含有量を自由に変えることができ、しかもカーボン（グラファイト）や金属粉などの充填剤を任意の割合で混合できるので、使用目的に応じた電気伝導度を付与することができる。

〔発明の態様〕

本発明で用いる粉末状ポリアニリンは、前記した化学的合成法及び電気化学的合成法のいずれの方法により合成されたものでもよい。

マトリックスとして用いるゴムとしては、天

然ゴム（N R）の他、合成天然ゴム（I R）、ステレン-ブタジエンゴム（S B R）、ニトリルゴム（N B R）、エチレン-プロピレンゴム（E P R）、ブチルゴム（I I R）、シリコングムなど各種合成ゴムが挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、A B S樹脂、熱可塑性エラストマー等各種のものが使用できる。

本発明のポリアニリン複合物を実用化するに当っては、使用目的に応じて各種の成形法を採用することができる。

例えば、ゴム及び/又は熱可塑性樹脂を溶媒に溶かし、溶液とし、これにポリアニリン粉末を混合、分散し、これをキャスティングしてフィルム状等所望の形状にし、その後溶媒を除去して所望形状のポリアニリン複合物を得る。または、熱可塑性樹脂とポリアニリン粉末の混合物を混練、溶融し、押出成形、射出成形、カレ

ンダー加工等により所望の形状に成形する。あるいは、2本ロール又は3本ロールを用いて固体又は液状ゴムを練りし、その後粉末状ポリアニリンを練り込み、さらに加硫剤を練り込んだ後、得られたゴムコンパウンドをシート状にロール加工し、金型プレスにて所望厚みの柔軟性に富むポリアニリン／ゴム複合物シートを得る。得られたシートから打抜き金型で所定の大きさに打ち抜き、電極材料として用いる。勿論、ロールを用いる代りに、押出成形や射出成形などの方法を採用することも可能である。また、電気伝導度を高くする目的で、カーボンや金属粉などの導電性物質を上記各方法の適当な段階で混合することができる。このような各種方法によって、シート状、ブロック状、筒状、ペレット状等、使用目的に応じて種々の形状に成形することができる。また、適当な発泡剤を添加することによって発泡体に成形することも可能である。

を得た。得られたペレットの曲げ強度は約0.5 kg/cm²、電気伝導度は10⁻¹² S/cmであった。また、このペレットを陽極とし、陰極にはLiホイルを使用し、電解液としてLiBF₄のプロピレンカーボネート溶液を用いた電池で、充放電テストを行なったところ、エネルギー密度70 Ah/kgを得た。

実施例 1

天然ゴム100重量部に対してポリアニリン粉末200重量部、加硫剤としてジクミルバーオキサイド(40%)12.5重量部を混練りし、0.2 mm厚さの金型で150°C×30分プレス成形した。得られたポリアニリン／天然ゴム複合シートは、厚み230 μm、嵩密度1.2 g/cm³であった。得られたシートからダンベル3号型で打ち抜き、引張試験を実施したところ、破断強度220 kg/cm²、伸び250%の結果を得た。また電気伝導度は10⁻¹³ S/cmであった。また、このシートからはさみで2×3 cmの矩形試料を切り出し、これを比較例と同じ構

【実施例】

以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。

ポリアニリンの合成例

水200 mlに12N塩酸10 mlを入れ、アニリン9.3 gを溶解させた。この溶液に36N硫酸9.8 gを加え、搅拌した。一方、酸化剤溶液として(NH₄)₂S₂O₈ 22.7 gを水200 gに溶解した溶液を用意した。これら2つの溶液を混合し、数時間搅拌した。得られた重合物を濾別し、アンモニア水で処理した。これを濾別し、3日間乾燥させた後、アセトニトリルを溶媒としてソックスレー抽出し、低分子量ポリアニリンを充分に抽出した後、乾燥し、ポリアニリン粉末を得た。

比較例

ポリアニリン粉末約0.1 gを500 kg/cm²の圧力で加圧成形し、直径22.5 mm、厚み250 μm、嵩密度1.0 g/cm³のペレット

成の電池に組み立て、充放電テストを行なった。その結果、エネルギー密度42 Ah/kg(ゴム分を含む)を得た。

実施例 2

SBR100重量部に対してポリアニリン粉末100重量部、亜鉛華3.0重量部、加硫促進剤(NBS 384)1.0重量部、ステアリン酸0.1重量部、硫黄1.75重量部を混練りし、0.2 mmの金型で150°C×30分プレス成形した。得られたポリアニリン／SBR複合シートは厚み220 μm、嵩密度1.1 g/cm³であった。得られたシートからダンベル3号型で打ち抜き、引張試験を実施したところ、破断強度80 kg/cm²、伸び120%の結果を得た。また電気伝導度は10⁻¹³ S/cmであった。また、このシートから2×3 cmの矩形試料を切り出し、これを比較例と同じ構成の電池に組み立て、電気化学的測定を行なった。その結果、エネルギー密度30 Ah/kg(ゴム分を含む)を得た。

実施例 3

天然ゴム 100 重量部に対してポリアニリン粉末 200 重量部、Ni 粉末 30 重量部、亜鉛華 5 重量部、硫黄 2.25 重量部、ステアリン酸 2.0 重量部、加硫促進剤 (TBBS) 0.7 重量部を混練りし、0.2 mm の企型で 135 °C × 30 分プレス成形した。得られたポリアニリン／天然ゴム複合シートは、厚み 0.3 mm、高密度 3.0 g/cm³ であり、引張試験の結果は破断強度 90 kg/cm²、伸び 150 % であった。また電気伝導度は 10² S/cm であった。また、このシートから 2 × 3 cm の矩形試料を切り出し、これを比較例と同じ構成の電池に組み立て、電気化学的測定を行なった。その結果、エネルギー密度 25 Ah/kg を得た。

実施例 4

2 本ロールで 10 分間薄通しを行なった天然ゴム 10 g をノルマルヘキサンに溶解し、これにポリアニリン粉末 5 g を加え、充分に混合した。得られた混合溶液を濃縮し、ガラス基板上

にキャスティングした後、乾燥した。約 20 μm の厚さのフィルムが得られた。なお、キャスティング層の厚みは、溶液の濃度あるいはさらにキャスティングの回数で制御可能であった。

実施例 5

天然ゴム 10 g にポリアニリン粉末 5 g をロール上で混合した後、薄通しを 10 分間行ない、これをノルマルヘキサンに溶解した。得られた混合溶液は、上記実施例 4 で得られた混合溶液よりも均一な混合状態であった。この混合溶液にニッケル箔 (10 μm) を浸漬し、厚さ約 20 μm のポリアニリン／天然ゴム複合フィルムを付着させた。

実施例 6

スチレン-ブタジエンゴム 10 g を用い、実施例 5 と同様の手順でノルマルヘキサン溶液を得た。そして、実施例 5 と同様にしてニッケル箔上に厚さ 20 μm のポリアニリン／スチレン-ブタジエンゴム複合フィルムを付着させた。

実施例 7

マトリックス材料としてニトリルゴム、溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を用いる以外は前記実施例 5 と同様の方法で THF 溶液を調製し、20 μm の厚みのポリアニリン／ニトリルゴム複合フィルムを作成した。

なお、得られた各種ポリアニリン／ゴム複合膜は、ピンセット等で基板から剥すことが可能であり、機械的強度は充分にあった。さらにより機械的強度が必要な場合、あるいは耐溶剤性に問題がある場合には、得られた混合物に適切な加硫剤 (過酸化物、硫黄など) を混合し、光 (紫外線) や加熱により架橋させることもできる。

前記実施例 4 ~ 7 で得られたフィルムを用いて電気化学セルを試作し、電池特性を調べた。その結果を表-1 に示す。

表-1：電池特性

実施 例 No.	マトリ ックス	セ ル 構 成	Voc (V)	エネルギ ー密度 ** (Ah/kg)
4	N R	PAn(Ni)/LiBF ₄ · PC/Li	3.8	60
5	N R	PAn(Ni)/LiAsF ₆ · PC/Li	3.8	58
6	S B R	PAn(Ni)/LiBF ₄ · PC/Li	3.75	55
7	N B R	PAn(Ni)/LiBF ₄ · PC/Li	3.8	49

*) ポリアニリンの重量換算

表-1 の結果から、本発明の複合フィルムは充分実用に耐え得る性能を有することがわかる。また、サイクル寿命も 100 回まで性能低下なく動作したが、100 回を越えるとポリアニリンが電解液中に溶解し始め、性能が低下し始めた。

実施例 8

ポリスチレン 10 g をノルマルヘキサン 100 g に溶解した。これにポリアニリン粉末 5 g を混合、分散させ、これをガラス基板上にキャスティングした。厚さ約 20 μm のポリアニリン／ポリスチレン複合フィルムが得られた。

実施例 9

1, 2-ボリブタジエン樹脂 10 g をノルマルヘキサン 100 g に溶解した。これにポリアニリン粉末 5 g を混合、分散させ、これをガラス基板上にキャスティングし、厚さ約 20 μm のフィルムを得た。

実施例 10

ポリ塩化ビニル 10 g をテトラヒドロフラン 100 g に溶解した。これにポリアニリン粉末 5 g を混合、分散させ、ガラス基板上にキャスティングし、厚さ約 20 μm のフィルムを得た。

実施例 11

ポリスチレン 100 重量部に対してポリアニリン粉末 50 重量部を混合後、加熱溶融し、厚

さ 0.2 mm のシート状に成形した。

前記実施例 8～11 で得られた各種ポリアニリン／熱可塑性樹脂複合フィルムは非常に強度のあるフィルムであった。ここに得られた各フィルムを用いて電気化学的セルを試作し、電池特性を調べた。その結果を表-2 に示す。

表-2：電池特性

実施 例 No.	セ ル 構 成	Voc (V)	エネルギ ー密度 [*] (Ah/kg)
8	PAn/ZnSO ₄ aq/Zn	1.25	30
9	同 上	1.3	40
10	同 上	1.25	45
11	同 上	1.2	15

^{*}) ポリアニリンの重量換算

上記表-2 に示す結果から、充分実用に耐えうる性能が得られることがわかった。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明のポリアニリン複合物は、ゴム及び／又は熱可塑性樹脂にポリアニリ

ンを分散、複合化せしめてなるものであるため、シート状等任意の形状に成形可能であり、しかもポリアニリン含有量を自由に調整することができ、またカーボン、金属粉等導電性充填剤を任意の割合で添加できるので、使用目的に応じた電気伝導度を付与することができ、プラスチック電池の電極材料、コンデンサー、電磁シールド材、表示素子等への適用が容易で極めて有用である。また、機械的強度、柔軟性等が従来のペレットに比べて著しく高く、取扱いが容易であると共に、後工程での破損等の恐れも殆どなく、歩留りが高く、しかもポリアニリン粉末を出発材料としてこれを単にゴム等に分散、複合化せしめるだけの操作でよいため、大面積のものを作ることができ、また工業的にも大量生産が可能である。

出願人 株式会社 小松製作所

代理人 弁理士 米原正章

弁理士 浜本忠